

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
28 octobre 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/092243 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C08G 18/70, 18/08

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/000873

(22) Date de dépôt international : 8 avril 2004 (08.04.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03 04342 8 avril 2003 (08.04.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 25 quai Alphonse Le Gallo,  
F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GRANIER,  
Vincent [FR/FR]; 119 chemin de la Fée des Eaux, F-69390  
Vernaizon (FR). VARRON, Corinne [FR/FR]; 3 rue Guil-  
loud, F-69003 Lyon (FR).

(74) Mandataire : RICALENS, François; RHODIA SER-  
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la  
Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITIONS MADE FROM ISOCYANATES, USE THEREOF FOR THE PRODUCTION OF COATINGS IN PARTICULAR ADHESIVES AND ALIPHATIC GLUED JOINTS THUS OBTAINED

(54) Titre : COMPOSITIONS A BASE D'ISOCYANATE, LEUR UTILISATION POUR REALISER DES REVÊTEMENTS NO-  
TAMMENT DES ADHESIFS ET JOINTS DE COLLE ALIPHATIQUE AINSI OBTENUS

(57) Abstract: The invention relates to the use of an emulsifiable isocyanate composition in adhesives. The composition comprises an isocyanate composition, with a mass content of N=C=O functions of 10 % to 30 % and a viscosity of at most 1,500 mPa.s., a detergent agent, with a principal component of a compound or a mixture of compounds of general formula:  $[R_2O-(CH_2-CH_2-O)_s-CH_2-CH_2-X']_q-P(=O)_m(O^-)_p-X-CH_2-CH_2(-O-CH_2-CH_2)_n-O-R_1$ , where p = between 1 and 2 (closed intervals, in other words inclusive limits), m = 0 or 1, where p+m+q = max. 3, 1+p+2m+q = 5, X and X' = O or a simple bond, n and s independently = 5 to 25, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> = independently or preferably the same aliphatic group not having an aromatic nucleus. The above is of application to the adhesive industry.

(57) Abrégé : La présente invention vise l'utilisation dans les adhésifs d'une composition émulsionnable d'isocyanate. Cette composition comporte : - une composition isocyanate d'une teneur massique en fonction N=C=O comprise entre 10% et 30% d'une viscosité au plus égale à 1 500 mPa.s ; - un agent tensioactif comportant comme constituant principal un composé ou mélange de composés de formule générale :  $[R_2O-(CH_2-CH_2-O)_s-CH_2-CH_2-X']_q-P(=O)_m(O^-)_p-X-CH_2-CH_2(-O-CH_2-CH_2)_n-O-R_1$  où : - p est entre 1 et 2 (intervalles fermés, c'est-à-dire comprenant les bornes) ; - m représente zéro ou 1 ; où la somme p+m+q est au plus égale à 3 ; où la somme 1+p+2m+q est égale à 5 ; - X et X' représente t un oxygène ou une liaison simple ; - n et s, semblables ou différents, présentent une valeur choisie entre 5 et 25 - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, différents ou avantageusement identiques, sont choisis parmi les radicaux aliphatiques ne présentant pas de noyau aromatiques. Application à l'industrie des adhésifs.

WO 2004/092243 A1

COMPOSITIONS A BASE D'ISOCYANATE,  
LEUR UTILISATION POUR REALISER DES REVETEMENTS  
NOTAMMENT DES ADHESIFS  
ET JOINTS DE COLLE ALIPHATIQUE AINSI OBTENUS

5

La présente invention a pour objet des composés et des compositions à base d'isocyanate (qui peuvent être partiellement, voire totalement, masqués, mais cela n'est pas la mise en œuvre préférée). Elle vise également leur procédé  
10 d'utilisation pour réaliser des revêtements, leur utilisation pour réaliser des adhésifs, notamment des joints de colle ainsi obtenus. Elle concerne plus particulièrement les compositions (auto)dispersables en phase aqueuse, notamment pour revêtir et notamment coller bois et élastomère.

Pour mieux comprendre l'invention il a paru opportun de faire les rappels  
15 suivants.

Dans la présente description, les caractéristiques de granulométrie font souvent référence à des notations du type  $d_n$  où  $n$  est un nombre de 1 à 99, cette notation est bien connue dans de nombreux domaines techniques, mais est un peu plus rare en chimie, aussi peut-il être utile d'en rappeler la signification.  
20 Cette notation représente la taille de particule telle que  $n\%$  (en poids, ou plus exactement en masse, puisque le poids n'est pas une quantité de matière mais une force) des particules soit inférieur ou égal à ladite taille.

Dans la suite de la description, on utilisera l'indice de polydispersité, lequel est défini comme :

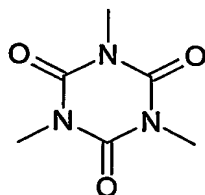
25 
$$\ll I \gg = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$$

Dans leur grande majorité, les isocyanates étaient, jusqu'il y a peu, essentiellement dissous dans des solvants organiques. L'utilisation de solvants organiques est de plus en plus souvent critiquée par les autorités en charge de la sécurité du travail, car ces solvants, ou du moins certains d'entre eux, sont  
30 réputés toxiques ou chronotoxiques. C'est la raison pour laquelle on essaye de développer de plus en plus des techniques qui ne contiennent que peu de solvant, voire qui soient sans solvant. En particulier, pour pallier les inconvénients afférents aux solvants, on cherche des compositions complexes, parfois désignées sous le terme de système, qui puissent se substituer aux  
35 mélanges en milieu solvant.

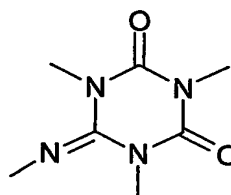
En particulier, pour diminuer l'utilisation de solvant organique, dont la présence est réputée toxique pour ceux qui le manipulent et néfaste pour l'environnement, l'on a proposé de mettre au point des compositions isocyanates

à la fois facilement émulsionnables et facilement utilisables en émulsion dans l'eau. L'eau sert dans ce cas de «véhicule» aux composants de la formulation et permet de réduire, voire de supprimer les solvants organiques nécessaires notamment à l'ajustement de la viscosité.

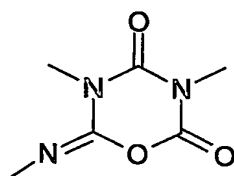
- 5 Pour ce qui est des isocyanates, les plus largement utilisés sont les diisocyanates notamment les alcoylènes diisocyanates (par exemple ceux vendus sous la marque Tolonate®) surtout sous la forme de leurs dérivés oligomériques tels que ceux à motif biuret, ceux à motif urétidinedione, ceux à motif(s) découlant des diverses trimérisations ou susceptibles d'en découler. On  
10 peut rappeler les divers motifs ou cycles susceptibles de se former à l'occasion de la trimérisation :



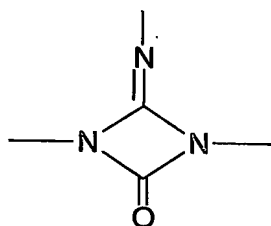
cycle isocyanurique



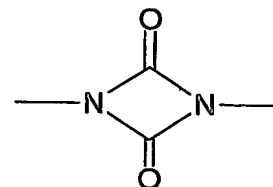
cycle 4,6-dioxo-2-imino-hexahydro-1,3,5-triazine



cycle iminooxadiazinedione



2-imino-4-oxo-1,3-diazétidine



uretidine-dione

- 15 Quoique la présente invention puisse être utilisée dans d'autres domaines que celui du revêtement (notamment adhésifs, peintures et des vernis) dans la suite de la description, on utilisera son application dans les peintures et vernis pour mieux expliciter la problématique et servir le cas échéant d'exemple  
paradigmatique.

- 20 Pour mieux comprendre la portée de l'invention notamment dans l'activité des peintures et des vernis, il convient de faire quelques rappels relatifs aux techniques et aux systèmes utilisés pour réduire ou pour supprimer l'emploi de solvant organique.

- 25 Ainsi pour réaliser des films de peintures ou de vernis, on mélange d'une part une dispersion, ou une émulsion, contenant l'isocyanate et d'autre part une dispersion ou une solution de co-réactif di- ou poly-fonctionnel (en fonction porteuse d'hydrogène réactif, voir infra), en général des polyols. Compte tenu de

la réactivité de la fonction isocyanate libre, les isocyanates sont le plus souvent masqués. Lorsque cela n'est pas le cas, le plus souvent, l'on met en émulsion les isocyanates libres dans la dispersion de coréactif.

5 Les pigments, les diverses charges et additifs sont le plus souvent présents ou introduits dans la phase aqueuse porteuse du coréactif (en général polyol) avant l'introduction de l'isocyanate ; mais ils peuvent être introduits après la formation de la double dispersion.

10 L'isocyanate peut être libre ou masqué et dans ce dernier cas totalement ou partiellement. La présente invention vise surtout le cas où une partie au moins, des fonctions isocyanates sont non masquées.

Un but annexe de la présente invention est de faciliter la dispersion des éventuels pigments et charges, et notamment du bioxyde de titane.

15 Une fois la dispersion finale complète, cette dernière est alors étalée sur un support sous forme d'un film à l'aide des techniques classiques de mise en œuvre des revêtements industriels, notamment peintures et vernis.

20 Lorsque la préparation contient des isocyanates masqués, l'ensemble film plus support est cuit à une température suffisante pour assurer la libération des fonctions isocyanates et/ou la condensation de celles-ci avec des composés présentant des fonctions à hydrogène réactif bien connues de l'homme du métier (fonctions amine, sulfhydryle, alcool, autrement dit hydroxyle, ...), en général fonction hydroxyles, du coréactif. Il convient toutefois de rappeler que les produits masqués ou bloqués présentent un prix de revient significativement plus élevé que celui des produits non masqués.

25 Ainsi une des solutions les plus souvent proposées, réside dans l'utilisation de dispersions, notamment d'émulsions, dans l'eau. En raison de la réactivité de l'eau avec les isocyanates, cette solution est surtout utilisée pour les isocyanates masqués.

Bien entendu, ces problèmes doivent être résolus en respectant les contraintes intrinsèques aux revêtements.

30 Par exemple, pour ne pas tomber de Charybde en Scylla, un écueil majeur est à éviter, à savoir détériorer une ou plusieurs des qualités essentielles des revêtements (pour les peintures et vernis maintenir le caractère lisse et éviter le défaut qualifié de «peau d'orange», la dureté, la résistance aux solvants, l'adhérence sur tout support, etc.).

35 En particulier, il faut craindre une mauvaise adhérence du revêtement sur son support. En effet beaucoup de tensioactifs sont réputés altérer la solidité du lien entre le revêtement et son support et sont connus et utilisés pour défavoriser

l'accrochage entre un polymère et un support. De tels phénomènes sont décrits notamment dans DE-OS 3.108.537.

5 Usuellement lorsque l'on utilise des isocyanates non ou incomplètement masqués, sous la forme d'émulsion aqueuse, la durée pendant laquelle ils sont utilisables reste inférieure à quelques heures, en général une ou deux heures. Il est important que l'emploi de nouveaux agents émulsifiants, ne se traduise par une durée de vie significativement moindre.

Aussi est-il important de ne pas rencontrer de difficulté lors de la mise en dispersion, notamment en émulsion des isocyanates.

10 La réglementation de divers pays et notamment de ceux de la communauté européenne est en train de bannir les synthons les plus utilisés et les plus efficaces dans les agents tensioactifs, à savoir les dérivés aromatiques. Parmi ces derniers sont notamment visés ceux qui comportent les radicaux désignés par «nonylphényle» et plus particulièrement les dérivés obtenus par  
15 condensation des époxydes, ou oxydes d'alcène, initiées par le nonylphénol.

Pour employer une tapinose, on peut mentionner que la mise au point de solutions de substitution n'est pas hyper aisée.

En ce qui concerne plus spécifiquement l'utilisation pour adhésifs il convient de rappeler quelques éléments de cette technique pour mieux  
20 comprendre l'invention. Pendant longtemps, comme pour les autres revêtements on a utilisé largement des solvants dans l'industrie des adhésifs, toutefois l'utilisation de solvants organiques est de plus en plus souvent critiquée par les autorités en charge de la sécurité du travail, car ces solvants, ou du moins certains d'être eux, sont réputés toxiques ou chronotoxiques.

25 C'est une des raisons pour laquelle on essaye de développer de plus en plus des techniques qui se substituent aux techniques en milieu solvant pour pallier les inconvénients afférents aux solvants.

Pour diminuer l'utilisation de solvant organique, dont la présence est réputée toxique pour ceux qui le manipulent et néfaste pour l'environnement l'on  
30 a proposé de mettre au point des adhésifs en phase aqueuse.

Dans leur grande majorité, ce type d'adhésifs est constitué de polymère(s), le plus souvent sous la forme de dispersion, dans une phase aqueuse dont l'évaporation provoque le collage.

Toutefois, il est apparu que les propriétés d'adhérence des joints de colle  
35 obtenus par cette sorte d'adhésif pouvaient être significativement accrue par la présence d'isocyanate dispersé dans ladite phase aqueuse. Le mécanisme de cette potentialisation n'est pas complètement élucidé.

Ainsi modifiée ces dispersions constituent une nouvelle classe d'adhésif, et sont formées d'une dispersion double dans la même phase aqueuse d'une part de polymère(s) (soluble ou le plus souvent en dispersion) et d'autre part d'isocyanate dispersé.

5 En général cette dispersion mixte est obtenue soit par le mélange de la phase aqueuse vectrice de polymère avec une émulsion d'isocyanate ; soit par la mise en émulsion directe de l'isocyanate dans la phase aqueuse porteuse du polymère.

C'est cette dernière technique qui est la plus désirée.

10 Malgré l'intérêt de cette technique, il y a peu de choix dans la palette des compositions à base d'isocyanate(s) aptes à cette utilisation et ce parce qu'ils doivent répondre à des contraintes variées et que choix des émulsifiants est critique.

15 Ainsi il faut que la technique de mise en émulsion de la composition isocyanate soit compatible avec le milieu vecteur du polymère pour éviter d'une part la réduction de la durée pendant laquelle la dispersion peut être utilisée pour le collage et d'autre part une démixtion avec éventuellement séparation de phase. Cela implique à la fois une stabilité physique des dispersions et d'autre part une certaine stabilité chimique.

20 En effet, usuellement lorsque l'on utilise des isocyanates non ou incomplètement masqués, sous la forme d'émulsion aqueuse, la durée pendant laquelle ils sont utilisables reste inférieure à quelques heures, en général une ou deux heures. Il est important d'éviter que l'emploi de nouveaux agents émulsifiant, ne se traduise par une durée de vie moindre.

25 Le problème est d'autant plus délicat que la diversité des polymères adhésifs utilisés est grande et que leurs caractéristiques dépendent du matériau dont la surface est à coller.

30 Enfin, il est fréquent que les joints de colle obtenus par adhésif en phase aqueuse, et notamment en dispersion, présentent une moindre adhérence en milieu humide.

En outre beaucoup de tensioactifs sont réputés altérer la solidité du lien entre le revêtement et son support. De ce fait ils sont connus et utilisés pour défavoriser l'accrochage entre un polymère et un support.

35 C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir une composition isocyanate qui puisse être aisément émulsifiée dans une grande palette de conditions.

Un autre but de la présente invention est de fournir une composition isocyanate qui puisse être aisément émulsifiée dans une grande palette de conditions sans faire appel à des émulsifiants présentant un noyau aromatique.

5 Un autre but de la présente invention est de procurer une composition isocyanate qui pallie les problèmes d'adhérence en milieu humide.

Un autre but de la présente invention est de procurer une composition isocyanate qui facilite l'adhésion et donne un revêtement (peinture, vernis,...) présentant une bonne adhérence sur des supports organiques notamment sur les (co)polymères de nature vinylique, (tels que acryliques, isopréniques, et ou

10 styrénique).

Un autre but de la présente invention est de procurer une composition isocyanate qui donne un revêtement (peinture, vernis,...) présentant une bonne adhérence sur des supports organiques élastomères tels que caoutchouc synthétique ou naturel.

15 Un autre but de la présente invention est de procurer une composition isocyanate qui donne un revêtement présentant une bonne adhérence sur des supports d'origine biologique et notamment le bois.

Un autre but de la présente invention est de procurer une composition isocyanate qui donne une peinture, et surtout un vernis, de qualité présentant

20 une bonne qualité et notamment une bonne adhérence sur des supports directement d'origine biologique, tel que le bois ou ayant subi une transformation préalable tel que les panneaux de particules, les contreplaqués, le papier, les caoutchoucs naturels.

Un autre but de la présente invention est de procurer un joint de colle

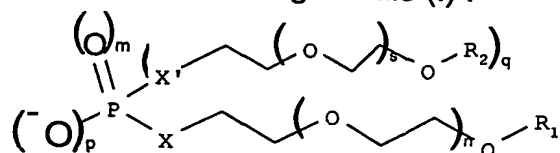
25 raccordant au moins deux surfaces dont une au moins est d'origine biologique.

Un autre but de la présente invention est de procurer un joint de colle raccordant au moins deux surfaces dont une au moins est celle d'un matériau support organique, notamment celles de (co)polymères de nature vinylique, (tels que acryliques, isopréniques, et ou styrénique).

30 Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen de l'utilisation dans les adhésifs d'une composition émulsionnable d'isocyanate comportant :

- une composition isocyanate a) d'une teneur massique en fonction  $N=C=O$  comprise entre 10% et 30% (bornes comprises), avantageusement de 15 à
- 35 25% (bornes comprises), d'une viscosité au plus égale à 2 500 mPa.s, avantageusement à 1 500 mPa.s, de préférence à 1 400 mPa.s, plus préférentiellement à 1 200 mPa.s ;

- un agent tensioactif comportant comme constituant principale un composé ou mélange de composés de formule générale (I) :



où :

- 5 - p représente un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;
- m représente zéro ou avantageusement 1 ;
- la somme p + m + q est au plus égale à trois ;
- la somme 1 + p + 2m + q est égale à trois ou à cinq, avantageusement à 5 ;
- 10 - X est un oxygène ou une liaison simple ;
- X' est un oxygène ou une liaison simple ;
- n et s, identiques ou différents, représentent un entier choisi parmi ceux au moins égaux à 2, avantageusement à 3 ; de préférence à 4, plus
- 15 préférentiellement à 5 et au plus égaux à 30, avantageusement à 25 ; de préférence à 20, plus préférentiellement à 9 ; ainsi les intervalles préférés sont entre 3 et 25, avantageusement entre 5 et 20, de préférence entre 5 et 9 (intervalles fermés c'est à dire comprenant les bornes) ;
- où R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, différents ou avantageusement identiques, sont choisis parmi les
- 20 radicaux de nature aliphatique (c'est-à-dire que leur liaison ouverte est portée par un carbone d'hybridation sp<sup>3</sup> de 8 à 20 atomes de carbone) et sans noyau aromatique, éventuellement substitués, avantageusement des alcoyles en excluant les aralcoyles.

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent le plus souvent un alcoyle, éventuellement et avantageusement ramifié de 8 à 20 atomes de carbone. Il s'agit souvent de

25 mélange d'alcoyle issu de mélanges d'alcools (en général un mélange d'isomères) tels que le produit vendu sous l'appellation d'alcool isotridécylrique.

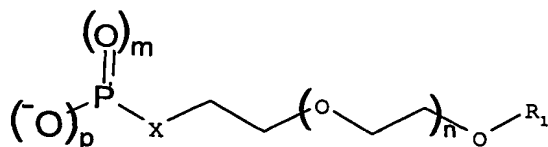
L'entier q représente donc un ou zéro.

Pour s et n un choix dans l'intervalle allant de 9 à 20 peut également être

30 intéressant lorsque les co-cations sont très solubles (alcalins éventuellement séquestrés, ammoniums ou phosphoniums quaternaires, amines tertiaires de bas poids moléculaire, c'est-à-dire d'au plus 7 atomes de carbone), avantageusement l'un des X et X' est oxygène, de préférence les deux sont oxygène.



Il est préférable qu'en cas de mélange de composés de formule (I) la majorité d'entre eux en mole réponde à la formule (I) avec «q» valant zéro pour donner la formule (II) :



5 avec :

- «m» étant égal à zéro ou 1, de préférence 1
- «p» valant 2

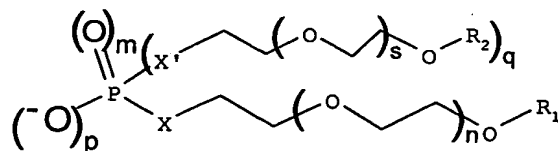
Lorsque l'on utilise un mélange de composés, comme cela est préféré, les valeurs, qui sont des valeurs entières pour une molécule définie, deviennent des valeurs qui peuvent alors être fractionnaires.

Ainsi dans la formule (I) q, p (voire m mais cela n'est pas préféré en raison de difficulté de synthèse, des produits de deux synthèses différentes devant être mélangés : phosphite et phosphate) et surtout n et s deviennent des valeurs statistiques (en nombre bien que cela ne fasse guère de différence, le nombre de molécules de formule (I) pouvant alors aisément être déterminé par pHmétrie voir ci dessous).

Le rapport statistique diester sur monoester (c'est-à-dire q) est avantageusement au plus égal à 3/4, avantageusement à 2/3, de préférence à 1/2, et même moins (voir infra).

La composition émulsionnable devient alors une composition émulsionnable d'isocyanate comportant avantageusement :

- une composition isocyanate d'une teneur massique en fonction N=C=O comprise entre 15 et 25% d'une viscosité au plus égale à 2 500 mPa.s, avantageusement à 1 500 mPa.s, de préférence à plus 1 400 mPa.s, préférentiellement 1 200 mPa.s ;
- un agent tensioactif comportant comme constituant principal un composé ou un mélange de composés de formule générale moyenne :



où :

- p représente une valeur entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

- m représente zéro ou 1, avantageusement 1 ;
- la somme  $p+m+q$  est égale à 3 ;
- la somme  $1+p+2m+q$  est égale à la valence du phosphore c'est-à-dire à 3 ou à 5, avantageusement à 5 ;
- 5 - X est un oxygène ;
- X' est un oxygène ;
- n et s ont avantageusement la même valeur statistique n et s, identiques ou différents, représentent une valeur statistique choisie parmi celles au moins égales à 2, avantageusement à 3 ; de préférence à 4, plus préférentiellement à 5 et au plus égales à 30, avantageusement à 25 ; de préférence à 20, plus
- 10 préférentiellement à 9 ; ainsi les intervalles préférés sont entre 3 et 25, avantageusement entre 5 et 20, de préférence entre 5 et 9 (intervalles fermés c'est à dire comprenant les bornes) ;
- où  $R_1$  et  $R_2$ , différents ou avantageusement identiques, sont choisis parmi les
- 15 radicaux de nature aliphatiques sans noyau aromatique, éventuellement substitués, avantageusement des alcoyles.

La valeur q représente une valeur choisie dans l'intervalle fermé allant de 0 à 1.

Pour s et n, un choix dans l'intervalle allant de 9 à 20 peut également être intéressant lorsque les co-cations sont très solubles (alcalins éventuellement séquestrés, ammoniums ou phosphoniums quaternaires, amines tertiaires de

20 bas poids moléculaire, c'est-à-dire d'au plus 7 atomes de carbone) ; alcoyle est pris dans son sens étymologique d'un alcool dont on a enlevé une fonction OH.  $R_1$  et  $R_2$  représentent le plus souvent un alcoyle, éventuellement et avantageusement ramifié, allant de 8 à 20 atomes de carbone (valeur entière ou

25 statistique), de préférence de 10 à 15 atomes de carbones, plus préférentiellement ne comportant que de l'hydrogène et du carbone il est souhaitable que  $R_1$  et même  $R_2$  soit alkyle au sens de l'IUPAC, c'est-à-dire correspondent à un alcane, éventuellement cyclique, auquel on a enlevé un

hydrogène.

30 Il est à noter que le rapport statistique «q», qui est choisi dans l'intervalle fermé allant de 0 à 1, est aisément déterminé par dosage acido-basique.

Il est souhaitable, alors, que «q» statistique soit au plus égal à 0,5, avantageusement à 0,3, de préférence à 0,2.

Dans ce cas, la formule moyenne est en nombre (nombre total de chaque

35 type de motifs ou d'atomes divisés par le nombre de molécules), les proportions de chaque molécule étant mesurées par chromatographie liquide, le cas échéant, pour les molécules lourdes par perméation de gel.

Ces composés sont susceptibles d'être obtenus par estérification partielle d'acides phosphorés, avantageusement phosphorique par des polyoxydes d'éthylène (à s et n motif) terminé par une fonction alcool et commencé par un alcool ( $R_1$  et/ou  $R_2$ ).

5 Le rapport massique entre d'une part lesdits composés de formule (I) (numérateur) et d'autre part les isocyanates à mettre en suspension, est le plus souvent au plus égal à environ 0,1, avantageusement à 0,10. Dans la présente description, le terme «environ» est employé uniquement pour mettre en exergue le fait que les valeurs données correspondent à un arrondi mathématique et que, 10 lorsque le, ou les, chiffres les plus à droite d'un nombre sont des zéros, ces zéros sont des zéros de position et non des chiffres significatifs, sauf, bien entendu, s'il en est précisé autrement.

Le rapport massique entre les composés de formule (I) (numérateur) et les isocyanates à mettre en suspension (dénominateur) est avantageusement 15 supérieur à 1%, de préférence à 2%.

Le caractère autoémulsionnable qui constitue un avantage dans ces utilisations apparaît à partir d'un rapport massique d'environ 3% en présence composé émulsifiant d'autres types (eux-mêmes en quantité au moins égale à 3%) et d'environ cinq pour cent lorsque le composé de formule (I) représente au 20 moins 90% en masse de l'ensemble des tensioactifs utilisés comme émulsifiant.

Les co-réactifs utilisés avec l'isocyanate selon l'invention sont souvent mis sur le marché avec leur propre agents tensioactifs, en sorte que lorsque l'on met la composition isocyanate de l'invention en émulsion dans la phase aqueuse du co-réactif, il peut y avoir auto émulsion alors que la quantité d'agent tensioactif 25 de formule (I) est insuffisante pour assurer l'auto émulsion dans de l'eau pure. selon la présente invention. Cette compatibilité avec les tensioactifs utilisés avec les polyols présente un grand intérêt pour la mise en œuvre de l'invention.

Il est également souhaitable que la quantité dudit ou desdits composés de formule (I) corresponde à une valeur comprise entre  $10^{-2}$  et 1, avantageusement 30 entre  $5 \cdot 10^{-2}$  et 0,5 atome de phosphore par litre.

Ainsi le rapport massique entre d'une part les composés de formule (I) (numérateur) et d'autre part les isocyanates à mettre en suspension (dénominateur), est avantageusement au moins égal à 2%, de préférence à 4%, et au plus égal à environ 15%, de préférence à 10%, ainsi ce rapport massique 35 est avantageusement compris entre environ 2 et 15%, de préférence entre environ 4% et 10% (2 chiffres significatifs) ; ces intervalles sont fermés c'est-à-dire qu'ils contiennent les bornes).

Selon la présente invention, lesdits composés peuvent être utilisés seuls, ou en mélange, avec un ou plusieurs agents tensioactifs.

Ces éventuels agents tensioactifs peuvent également être choisis parmi d'autres composés ioniques [notamment sulfate ou phosphate d'alcoyle(s) les  
5 alcoyl-phosphonate, -phosphinate, sulfonate, sel d'acide gras et/ou zwitterionique] et parmi les composés non-ioniques ceux bloqués en bout de chaîne ou non. Toutefois les composés non ioniques présentant des fonctions alcooliques sur au moins l'une des chaînes semblent avoir un effet légèrement défavorable sur l'(auto)émulsion même s'ils ont un effet favorable sur d'autres  
10 aspects de la composition ; compte tenu de cela il est préférable que la teneur en ce type de composé représente au plus 1/3, avantageusement au plus 1/5, de préférence au plus un dixième en masse desdits composés anioniques selon l'invention.

Le contre-cation (ou les contre-cations) assurant la neutralité électrique des  
15 composés tensioactifs (tels ceux de formule (I)) visé par la présente l'invention est avantageusement monovalent et est choisi parmi les cations minéraux et les cations organiques avantageusement non-nucléophiles et par voie de conséquence de nature quaternaire ou tertiaire [notamment «oniums» de colonne V, tels que phosphoniums, ammoniums (y compris amines protonées),  
20 voire de colonne VI, tel que sulfonium, ...] et leurs mélanges, le plus souvent ammoniums, en général issus d'une amine, avantageusement tertiaire. Avantageusement, on évite que le cation organique présente un hydrogène réactif avec la fonction isocyanate. D'où la préférence vis-à-vis des amines tertiaires.

25 Les cations minéraux peuvent être séquestrés par des agents de transfert de phases comme les éthers couronnes.

Le pKa dans l'eau des cations issu de la protonation des bases neutres (organique [ammonium, ...] ou minéraux) est avantageusement au moins égal à 7, de préférence à 8 et au plus égal à 14, de préférence à 12, plus  
30 préférentiellement à 10.

Les cations et notamment les amines correspondant aux ammoniums (amines protonées dans ce cas) ne présentent avantageusement pas de propriété tensioactive mais il est souhaitable qu'elles présentent une bonne solubilité en tout cas suffisante pour assurer celle desdits composés présentant  
35 groupement fonctionnel et une chaîne polyoxygénée, en phase aqueuse et ce, à la concentration d'emploi.

Les amines tertiaires, les ammoniums ou phosphoniums quaternaires présentant au plus 16, avantageusement 12 atomes, de préférence au plus

10 atomes, plus préférentiellement au plus 8 atomes de carbone par fonction «onium» (bien évidemment y compris les ammoniums issus d'une amine tertiaire par protonation) sont préférés ; rappelons qu'il est préféré qu'il n'y ait qu'une fonction par molécule.

5 Les amines tertiaires, les ammoniums ou phosphoniums quaternaires présentant au moins 4, avantageusement au moins 5 atomes, de préférence au moins 6 atomes, plus préférentiellement au moins 7 atomes de carbone par fonction «onium» (bien évidemment y compris les ammoniums issus d'une amine tertiaire par protonation) sont préférés.

10 Selon ce qui précède, il appert que les bases préférées sont des mono amines, voire les monophosphines, tertiaires présentant de 6 à 10 atomes de carbones, avantageusement de 7 ou 8 atomes de carbone.

15 Selon la présente invention, il est préféré que l'un des substituants de l'azote, ou du phosphore, soit un radical secondaire, voire tertiaire, avantageusement un cycloalcoyle d'au plus 7 chaînons, avantageusement de 5 ou 6 chaînons.

20 Les amines peuvent comporter d'autre fonction et notamment les fonctions correspondant aux fonctions des acides aminés et des fonctions éthers cycliques comme la N-méthylmorpholine, ou non. Ces autres fonctions sont avantageusement sous une forme qui ne réagisse pas avec les fonctions isocyanates et n'altèrent significativement pas la solubilité en phase aqueuse.

25 Il est très souhaitable que les composés anioniques selon la présente invention soient sous une forme neutralisée telle que le pH qu'elle induit lors d'une dissolution ou d'une mise en contact dans l'eau soit compris au moins égal à 3, avantageusement à 4, de préférence à 5 et au plus égal à 12, avantageusement à 11, de préférence à 10.

30 Ainsi il est préférable que seules les fonctions acides fortes ou moyennes (c'est-à-dire dont le pKa est au plus égal à 4) soit neutralisée quand il y en a plus d'une. Les acidités faibles, c'est-à-dire dont le pKa est au moins égal à 5, peuvent être partiellement neutralisées.

35 Comme cela a été mentionné précédemment d'une manière plus générale il est préférable que les composés ou «q» est égal 0 soient largement majoritaires. Ainsi lorsque le phosphore est un phosphore V (c'est-à-dire  $2m + p + q = 5$ ) et que les composés du mélange sont esters, il est souhaitable d'utiliser des mélanges de monoester(s) et de diester(s) dans un rapport molaire monoester(s)/diester(s) supérieur à 2, avantageusement à 3, de préférence à 4, plus préférentiellement à 5, voire à 10.

Les agents émulsifiants selon l'invention, notamment les mélanges ci-dessus, peuvent en outre comporter de 1% jusqu'à environ 20% (il est toutefois préférable que cela ne dépasse pas environ 10%) en masse d'acide phosphorique et/ou acide phosphoreux (qui seront avantageusement salifiés au moins en partie de manière à être dans les zones de pH préconisées) et de 0 à 5% d'esters de l'acide pyrophosphorique. Si techniquement la présence d'acide phosphoreux est possible, certains de ses dérivés sont réputés toxiques, il est donc avisé d'éviter cet acide, surtout dans les cas où il risque de se former des dérivés réputés toxiques.

La composition peut comporter en outre un catalyseur avantageusement latent (libérable par action des agents extérieurs, par exemple rayonnement visible ou U.V., oxygène).

Selon la présente invention, il est possible de réaliser aisément une émulsion et notamment une émulsion huile dans eau stable.

Il est certes possible d'obtenir une émulsion eau dans huile, mais une telle émulsion n'est chimiquement pas stable les émulsions eau dans huile favorisant une décomposition dangereuse parce que parfois brutale des fonctions isocyanates. Pour éviter ce problème il est avisé de faire l'addition de la composition isocyanate selon l'invention dans la phase aqueuse et non l'inverse.

Les phases aqueuses porteuses des polymères adhésifs présente souvent une propriété tensioactive non négligeable. Ainsi il n'est pas rare que la composition émulsionnable d'isocyanate soit auto-émulsionnable dans la phase aqueuse porteuse du, ou des, polymères adhésif(s), tandis qu'elle ne l'est pas dans de l'eau pure.

Ainsi, lorsque la concentration en agent tensioactif est basse, il peut arriver qu'il y ait une démixtion en deux dispersions (en général des émulsions) : l'une «huile dans eau» surmontée de l'autre qui est «eau dans huile». Comme cela a été mentionné précédemment et sera développé ultérieurement, cette dernière est souvent chimiquement instable avec dégagement de gaz carbonique (bioxyde de carbone) dû à l'hydrolyse de fonction isocyanate par l'eau. Cette situation peut être palliée par une agitation plus vigoureuse ou mieux par l'augmentation de la teneur en agent émulsifiant.

La teneur de composition isocyanate dans la dispersion finale varie de 1 à environ 20%, avantageusement de 2 à 15%, de préférence de 3 à 10%, (intervalles fermés c'est-à-dire contenant les bornes).

Il est souhaitable que la composition d'isocyanate selon l'invention après mise en dispersion ou émulsion dans une phase aqueuse, présente une teneur en eau d'au plus 95% avantageusement d'au plus 90%, de préférence d'au plus

85% et d'au moins 25%, avantageusement d'au moins 30%, de préférence au moins 35%. Il est ainsi possible d'obtenir des émulsions riches en matière solide.

La dispersion prête à l'emploi comporte outre la phase aqueuse et la phase isocyanate dispersée dans ladite phase aqueuse, les poly ou oligomères porteurs de fonction à hydrogène mobile. L'invention est particulièrement bien adaptée aux polyuréthane porteurs fonction à hydrogène mobile et aux alcool polyacrylique. Lors de l'utilisation des compositions selon la présente invention pour potentialiser l'adhésion puis l'adhérence, les teneurs en fonction(s) à hydrogène mobile (c'est-à-dire réactive avec la fonction isocyanate) est en générale faible (plus précisément pour 100 g de matière sèche allant de 5 milliéquivalents à 90 milliéquivalents, avantageusement de 10 à 60, de préférence de 20 à 50 milliéquivalents de fonction(s) à hydrogène mobile avantageusement alcool) ; pour les autres types de revêtement (peintures et vernis), la teneur est plus élevée plus qu'elle va en général de 10 milliéquivalents aux 100 g à 400 milliéquivalents aux 100 g, avantageusement de 20 à 300, de préférence de 30 à 200 milliéquivalents pour 100 g de matière sèche, plus préférentiellement de 50 à 150. La fonctionnalité (calculée à partir de  $M_n$ ) va en général de 3 à 12, le plus souvent de 5 à 10. La masse moléculaire  $M_n$  varie en générale de 1 000 à 10 000, avantageusement de 2 000 à 6 000.

On peut donner la description de polyol particulièrement bien adapté au peinture et/ou vernis selon la présente invention :

Lorsqu'on utilise un polyol de nature acrylique, on préfère que celui-ci réponde aux conditions suivantes pour un extrait sec (ES) compris entre 75 à 80%, en poids.

-  $M_w$  (poids moléculaire moyen en poids) non supérieur à 10 000, avantageusement non supérieur à 5 000.

On préfère  $M_w$  inférieur à 10 000 avantageusement inférieur à 5 000.

$M_w$  est avantageusement au moins égal à 800, de préférence à 1 500.

-  $M_n$  (poids moléculaire moyen en nombre) est à 5 000, avantageusement au plus égal à 3 000.

On préfère  $M_n$  inférieur à 5 000, avantageusement inférieur à 3 000.

-  $M_w/M_n$  (rapport de dispersité) non supérieur à 5, avantageusement non supérieur à 3, de préférence non supérieur à 2.

On préfère  $M_w/M_n$  inférieur à 5, avantageusement inférieur à 3, de préférence inférieur à 2. Ce rapport est en général au moins égal 1.

Pour plus de détail, on peut se rapporter à la norme ASTM-E222.

Les  $M_n$  et  $M_w$  sont obtenus avantageusement par chromatographie d'exclusion perméation sur gel en prenant le styrène comme étalon.

On préfère des polyols obtenus par polymérisation d'hydroxyalcoyl(méth)acrylates, notamment hydroxyéthyl(méth)acrylate et hydroxypropyl(méth)acrylates.

5 Pour les peintures et vernis sur bois on utilise les polyol acryliques ou polyuréthannes de teneur en fonction alcool (masse de 17) de 0,1 à 4% en masse, de préférence allant de 0,5 à 3%, de masse moléculaire  $M_n$  au moins égale à 2 000, de préférence à 3 000 et avantageusement au plus égale à 10 000.

10 La teneur en solvant représente avantageusement au plus 20% en masse, de préférence au plus 10%, plus préférentiellement au plus 5% et même moins de 1% de la dispersion finale (c'est-à-dire prête à l'emploi pour coller).

Les émulsions de peintures et surtout vernis selon la présente invention présentent des propriétés significativement améliorées en ce qui concerne la qualité du revêtement. : remarquable adhésion, résistance au solvant polaire et  
15 aux acides améliorés, résistance accrue aux taches d'origine alimentaire (moutarde, café) dont le nettoyage constitue une des tâches ménagères les plus fastidieuses et délicates.

Selon une mise en œuvre particulièrement avantageuse de la présente invention, après mise en dispersion ou émulsion de la composition isocyanate, la  
20 somme des constituants du liant (c'est-à-dire des teneurs en masse du, ou des, isocyanates, des émulsifiants et de polymère(s) [avantageusement à fonction(s) porteuse(s) d'hydrogène réactif avec les fonctions isocyanates, notamment polyols]), dans l'eau varie de 20%, de préférence de 30%, à 60%, de préférence 50% par rapport à la totalité de la composition.

25 En particulier le taux de matière solide peut atteindre des valeurs au moins égale à 40%, et même à 50%, voire 60%, mais il est en général inférieur à 80%.

Pour revenir au problème de mise en émulsion, au cours de l'étude qui a mené à la présente invention, en particulier dans le cas des isocyanates aliphatiques (c'est-à-dire reliés au squelette hydrocarboné, c'est-à-dire contenant  
30 à la fois de l'hydrogène et du carbone) par l'intermédiaire d'un carbone saturé ( $sp^3$ ). Il a été montré qu'il y avait un risque d'emballement de diverses réactions lorsque certaines proportions d'eau étaient atteintes. Aussi est-il avisé d'éviter des compositions où le rapport massique entre, d'une part la quantité d'eau dans la phase aqueuse, et d'autre part la somme de l'isocyanate et du  
35 tensioactif selon l'invention, est compris entre  $10^{-2}$  et  $1/5$  (0,5). Si l'on désire plus de sûreté on évitera les rapports compris entre  $10^{-3}$  et 1. Pour empêcher tout passage dans cette zone dangereuse, il est conseillé de réaliser l'émulsion en



ajoutant la composition émulsionnable d'isocyanate dans la phase aqueuse et non l'inverse.

Il est préférable d'utiliser des compositions isocyanate d'une viscosité au plus égale à 1 500 mPa.s, avantageusement à 1 200 mPa.s, de préférence  
5 1 000 mPa.s.

Au cours de l'étude qui a mené à la présente invention il a été montré que la taille (la granulométrie) des émulsions jouait un grand rôle dans la qualité de l'adhérence finale. Plus particulièrement, est importante la polydispersité de l'émulsion de la composition isocyanate lorsque cette dernière est seule et  
10 lorsqu'elle est avec le polymère adhésif

Ainsi il est préférable que dans le cas de l'isocyanate seul, La taille de particule  $d_{50}$  soit au plus égale à 25, de préférence à 22  $\mu$  pour un indice de polydispersité au plus égale à 1,5 avantageusement à 1,3 de préférence à 1,1.

Dans le cas où l'on disperse l'isocyanate (ou plus précisément la composition émulsionnable d'isocyanate) dans la phase du polymère, la  
15 monodispersité est plus difficile à atteindre, mais les résultats des composés selon l'invention constitue un progrès significatif.

Les isocyanates visés par l'invention comporte notamment les composés détaillés ci après.

Ces composés peuvent avantageusement contenir les structures connues dans ce domaine, par exemple les «prépolymères» issus de la condensation de polyol (par exemple triméthylol propane) en général triol (avantageusement  
20 primaire) et surtout les plus courantes, à savoir les oligomères tels à motifs isocyanurates (encore appelé trimère), ceux à structure urétidinedione (encore appelé dimère), des structures biuret ou allophanate ou une combinaison de ce  
25 type de structures sur une seule molécule ou en mélange.

Si l'on désire abaisser fortement la teneur en solvant de la composition, notamment lorsqu'elle est sous forme d'émulsion, il est préférable d'utiliser des mélanges de ce type naturellement (c'est-à-dire sans adjonction de solvant) de  
30 basse viscosité.

Les composés présentant cette propriété sont surtout les dérivés (type isocyanurate, encore appelée trimère, des structures urétidinedione, encore appelée dimère, des structures biuret ou allophanate ou une combinaison de ce type de structures sur une seule molécule ou en mélange) en partie et/ou en  
35 totalité des isocyanates aliphatiques dont les fonctions isocyanate sont reliées au squelette par l'intermédiaire de fragments éthylène [par exemple des polyméthylènediisocyanates, notamment l'hexaméthylènediisocyanate et ceux des arylènedialcoylènediisocyanates dont la fonction isocyanate est distante des

noyaux aromatique d'au moins deux carbones tels que  $(\text{OCN}-[\text{CH}_2]_t-\Phi-[\text{CH}_2]_u\text{NCO})$  avec  $t$  et  $u$  supérieur à 1].

Ainsi on utilise avantageusement des compositions isocyanates a) qui comportent au moins 50%, avantageusement 70%, en masse d'oligomères choisis parmi les hétéro- ou homo-oligomères dont au moins un des monomères est un monomère aliphatique, avantageusement dont tous les monomères sont des monomères aliphatiques choisis parmi ceux porteurs d'au moins deux fonctions isocyanates et dont le squelette, sur le trajet le plus court joignant deux fonctions isocyanates comportent au moins un enchaînement polyméthylène d'au moins deux maillons méthylène  $(\text{CH}_2)_\pi$  ( $\pi \geq 2$ ), exocyclique lorsque le monomère comporte un cycle.

On considère comme oligomères les composés présentant une masse d'au plus environ 1 600, soit pour l'hexaméthylène diisocyanate, environ au plus 10 motifs diamines précurseurs de fonctions isocyanates. Dans ledit enchaînement polyméthylène d'au moins deux maillons méthylène  $(\text{CH}_2)_\pi$ ,  $\pi$  représente un entier de 2 à 10, avantageusement de 4 à 8. Lesdits oligomères sont avantageusement choisis parmi les homo-oligomères d'hexaméthylène diisocyanate.

Ces composés ou mélanges ont avantageusement une viscosité au plus égale à environ 2 000 centipoises (ou millipascal.seconde), de préférence à environ 1 500 centipoises (ou millipascal.seconde).

Lorsque ces valeurs ne sont pas atteintes, il est alors souvent utile d'amener le mélange à ces valeurs de viscosité par l'adjonction d'une quantité minimale de solvant(s) approprié(s). Lorsque l'on n'utilise pas des solvants réactifs (voir infra), il est toutefois préférable que la quantité de solvant dans la composition isocyanate ne dépasse pas 20% en masse de la composition émulsionnable d'isocyanate, avantageusement 10%.

Lorsque cela est compatible avec l'application, les solvants les plus appropriés sont ce qu'il convient d'appeler des solvants réactifs (car ils ont ces deux caractéristiques).

Comme solvants réactifs, on peut citer les monomères aliphatiques di- et tri-isocyanate, voire tétra-isocyanate de masse moléculaire au moins égale à 200 (2 chiffres significatifs), avantageusement à 250, de viscosité au plus égale à 500 mPa.s. Parmi ce type de solvant on peut mentionner ceux dérivés d'ester de acides diamnés, tels la lysine et l'ornithine, et notamment le LDI (Lysine Di-Isocyanate, issu d'ester de la lysine), LTI (Lysine Tri-Isocyanate, issu de l'ester de la lysine avec l'éthanolamine), et les alcanes trisubstitués tels le NTI (NonylTri-Isocyanate  $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{NCO})-(\text{CH}_2)_3-\text{NCO}$ ) l'UTI (Undécyle

Tri-Isocyanate  $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(-\text{NCO})-(\text{CH}_2)_5-\text{NCO}$ ). quoique non développés à l'échelle industrielle les tétra-isocyanates issus d'esters double de diols [tels que glycols, propanediols (notamment le 1,3), butanediols (notamment le 1,4), pentanediols, (notamment le 1,5)] d'acides diaminés donnent de bons résultats.

5 Comme solvants réactifs, on peut également citer les dimères de polyméthylène di-isocyanate éventuellement substitué sur un méthylène par un éthyle ou un méthyle (à cycle urétidinedione), les bis-dimères (trimères à deux cycles urétidinediones), et leurs mélanges entre eux et, le cas échéant, avec les trisdimères (tétramère à trois cycles urétidinediones). De tels mélanges peuvent  
10 être faits par chauffage des monomères (voir demande de brevet internationale publiée sous le N° WO99/07765).

Comme solvants réactifs, on peut également citer les monoallophanates de polyméthylènedi-isocyanate éventuellement substitué sur un méthylène par un éthyle ou un méthyle (dicondensat avec un monoalcool), les deux sortes de bis-  
15 allophanates (tétracondensat avec un diol, ou de préférence tricondensat avec deux mono alcool à deux fonctions allophanates), et leurs mélanges entre deux ou les trois espèces spécifiées. Pour la synthèse de ce type de produit l'on peut se référer à la demande de brevet internationale publiée sous le N° WO 99/55756.

20 On peut bien évidemment utiliser des mélanges des divers types de solvant réactifs ci dessus.

En d'autres termes on peut ajuster la viscosité de la composition isocyanate avant mélange avec l'agent d'émulsification à une valeur de au plus égale à environ 2 500 centipoises (ou mPa.s c'est-à-dire milliPascal.seconde),  
25 avantageusement à 2 000 mPa.s, de préférence à environ 1 500 centipoises (ou milliPascal.seconde), plus préférentiellement 1 200, encore plus préférentiellement 1 000 mPa.s, en ajoutant au moins un des composés ci-dessus, à savoir en réalisant un coupage avec une composition isocyanate de viscosité au plus égale à 1 200 mPa.s et inférieure à la viscosité désirée (c'est-à-dire respectivement 3 000, 2 000, 1 500 et 1 000 mPa.s), avantageusement  
30 choisie parmi :

- celles comportant au moins 10% en masse d'au moins un monomère aliphatique di- et poly-isocyanate de masse moléculaire supérieure à 200, avantageusement à 250, de viscosité au plus égale à 500 mPa.s ;
- 35 ▪ celles comportant au moins 10% en masse d'au moins un dérivé à cycle urétidinedione choisi parmi les dimères et les bis-dimères de polyméthylène di-isocyanate éventuellement substitué sur un méthylène par un éthyle ou un méthyle, de viscosité au plus égale à 500 mPa.s ;

- celles comportant au moins 10% en masse d'au moins un allophanate choisi parmi les monoallophanate de polyméthylènedi-isocyanate éventuellement substitué sur un méthylène par un éthyle ou un méthyle, de viscosité au plus égale à 500 mPa.s ;
- 5    ▪ celles formées par le mélange des trois types de compositions ci dessus, de viscosité au plus égale à 500 mPa.s.

Ainsi que déjà mentionnés ci-dessus, les isocyanates concernés peuvent être des mono-, di-, voire poly-isocyanates. Avantageusement, ces dérivés peuvent contenir des structures de type isocyanurate, encore appelées trimères, des structures urétidinediones, encore appelées dimères, des structures biurets ou allophanates ou une combinaison de ce type de structures sur une seule molécule ou en mélange. Il convient de souligner que les monomères trifonctionnel tels le LTI (Lysine Trilsocyanate) et le NTI (NonylTri-Isocyanate) sont la plupart du temps utilisés tels quel, mais peuvent être oligomérisés.

15    Les isocyanates monomères sont issus en général de diamines transformées en diisocyanate par carbonatation ; cette opération est dans la grande majorité des cas réalisée par l'action du phosgène ou des réactifs équivalents ; on retrouve bien évidemment les motifs diamine dans les composés issus de l'oligocondensation (par exemple dimères, trimères, 20    allophanates, uréthannes, urées et biuret, ...). Ces monomères peuvent être notamment :

⇒ aliphatiques, y compris cycloaliphatiques et arylaliphatiques, tels que :

- comme aliphatique simples, les polyméthylènediisocyanates monomères qui présentent des enchaînements polyméthylène  $(CH_2)_\pi$  où  $\pi$  représente un entier de 2 à 10, avantageusement de 4 à 8 et notamment l'hexaméthylène diisocyanate, l'un des méthylènes pouvant être substitué par un radical méthyle ou éthyle comme c'est le cas du MPDI (Méthyl Pentaméthylène Diisocyanate) ;
- 25    • comme aliphatique partiellement «néopentylique» partiellement cyclique (cycloaliphatique), l'isophorone diisocyanate (IPDI) ;
- 30    • comme aliphatique cyclique (cycloaliphatique) diisocyanate, ceux dérivés du norbornane ;
- les arylènedialcoylènediisocyanates (tels que  $OCN-CH_2-\Phi-CH_2-NCO$  dont une partie ne présente pas de différence essentielle d'avec les aliphatiques à savoir ceux dont la fonction isocyanate est distante des noyaux aromatique d'au moins deux carbones tels que  $(OCN-[CH_2]_t-\Phi-[CH_2]_u-NCO)$  avec t et u supérieur à 1 ;
- 35

⇒ ou encore aromatiques tels que le toluylènediisocyanate (toutefois les isocyanates aromatiques se prêtent mal à une mise en émulsion aqueuse).

Par fonction isocyanate aliphatique, l'on entend une fonction isocyanate portée par un carbone d'hybridation  $sp^3$ .

5 Les polyisocyanates préférés visés par la technique de l'invention sont ceux dans lesquels au moins une, avantageusement deux, de préférence trois des conditions ci après sont remplies :

- au moins une, avantageusement au moins deux, plus préférentiellement la totalité, des fonctions NCO sont reliées à un squelette hydrocarboné, par l'intermédiaire d'un carbone saturé ( $sp^3$ ), de préférence avec au moins une, plus préférentiellement au moins deux des sous-conditions ci- après :
  - 10 - au moins un, avantageusement deux, desdits carbones saturés ( $sp^3$ ) est porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s), (en d'autres termes, il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate était porteur d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes) ;
  - 15 - au moins un, avantageusement deux, desdits carbones saturés ( $sp^3$ ) sont eux-mêmes portés par un carbone, avantageusement aliphatique (c'est-à-dire d'hybridation  $sp^3$ ), lui-même porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s) ; en d'autres termes, il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate n'était en position dite «néopentylique» ;
  - 20 • tous les carbones par l'intermédiaire desquels les fonctions isocyanates sont reliées au squelette hydrocarboné, sont des carbones saturés ( $sp^3$ ), lesquels sont avantageusement en partie, de préférence en totalité, porteurs d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes ; en outre, il est avantageux que lesdits carbones saturés ( $sp^3$ ) soient au moins en partie (avantageusement 1/3, de préférence 2/3), préférentiellement en totalité, eux-mêmes portés par un carbone, avantageusement aliphatique (c'est-à-dire d'hybridation  $sp^3$ ), lui-même porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s) ; en d'autres termes, il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate n'était pas en position dite «néopentylique» ;
  - 30 • sont en particulier bien adaptés ceux qui présentent au moins en partie un squelette isocyanurique ou biuret (que ce squelette soit issu d'un seul ou de plusieurs monomères, voir ci-dessous) et plus précisément des structures de type isocyanurate, encore appelées trimères, des structures urétidinediones,
  - 35

encore appelées dimères, des structures biuret ou allophanate ou une combinaison de ce type de structures sur une seule molécule ou en mélange.

Lorsque les polyisocyanates sont relativement lourds c'est à dire qu'ils comportent au moins quatre fonctions isocyanates, le plus souvent de 4 à 6, les deux premières conditions deviennent :

- au moins 1/3, avantageusement 2/3, (de préférence la totalité), des fonctions NCO sont reliées à un squelette hydrocarboné, par l'intermédiaire d'un carbone saturé ( $sp^3$ ) ;
- au moins 1/3, avantageusement 2/3, de préférence la totalité, desdits carbones saturés ( $sp^3$ ) est porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s). En d'autres termes, il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate était porteur d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes ; en outre il est avantageux que lesdits carbones saturés ( $sp^3$ ) soient au moins en partie (avantageusement 1/3, de préférence 2/3), préférablement en totalité, eux-mêmes portés par un carbone, avantageusement aliphatique (c'est-à-dire d'hybridation  $sp^3$ ), lui-même porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s) ; en d'autres termes, il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate n'était en position dite «néopentylique».

Les isocyanates notamment aliphatiques peuvent réagir avec certains des composés anioniques visés par l'invention pour former des anhydrides ces anhydrides sont susceptibles de redonner les composé de formule (I) et dans certain cas réagissent comme des isocyanates masqués ; les réactions de formation de ces anhydrides, qui d'ailleurs peuvent être inhibées par une neutralisation complète des fonctions acides par une base forte, sont de deux types :

- soit élimination d'une molécule d'eau entre deux groupements fonctionnels anioniques et former ainsi une fonction de type E-O-E (c'est-à-dire une séquence pyrophosphorique dans le cas des phosphates) ;
- soit addition de l'hydroxyle des fonctions acides non ou mal neutralisées sur la fonction NCO pour former une fonction de séquence -NH-CO-O-E. Ces composés (anhydrides mixtes entre un acide carbamique et le groupement fonctionnel anionique) sont également visés par la présente invention.

Le premier cas correspond au cas où la première acidité a été imparfaitement neutralisée. Ces produits ont aussi d'excellentes propriétés tensioactives.

Au cours de la recherche qui a mené à la présente invention, il a pu être montré que la présence de molécules (correspondant au concept de solvant réactif) de bas poids moléculaire [c'est-à-dire au plus égale à 700 (2 chiffres significatifs), avantageusement à 600 (2 chiffres significatifs), de préférence à 500 (2 chiffres significatifs)] ne présentant ni structure hexacyclique, ni de fonction biuret, ni même uréthane, pouvait être corrélée à une bonne adhérence. De telles molécules sont des molécules ne présentant qu'au plus trois motifs diamines et sont essentiellement choisies parmi les dimères, les bis-dimères, les monoallophanates des polyméthylènes diisocyanates et les monomères trifonctionnels du type LTI et NTI.

Ainsi avantageusement l'une au moins de ces molécules est présente dans la composition isocyanate a). Au total, ces molécules de bas poids moléculaire représentent une portion allant de 5 à 25%, avantageusement de 7 à 15% en masse de la composition isocyanate a).

Les dimères, les bis-dimères sont préférés et représentent en masse avantageusement de 5 à 20%, de préférence au moins 7%, de la composition a).

La quantité de solvant dans la composition isocyanate représente avantageusement au plus 20% en masse de la composition isocyanate a), de préférence au plus 10%, plus préférentiellement au plus 1%.

Il est préférable pour des raisons de législation du travail que la quantité de monomère volatil du type hexaméthylène diisocyanate soit au plus égale à 1% en masse de la composition isocyanate a), avantageusement à 0,5%, de préférence à 0,2%, plus préférentiellement à 0,1%.

25

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

Matières premières :

**Composition émulsionnable selon la présente invention**

La composition émulsionnable d'isocyanate selon la présente invention, été réalisée par addition d'un agent tensioactif (ou émulsifiant) de formule statistique (I) à une composition isocyanate préparée à partir d'hexaméthylène diisocyanate trimérisé de viscosité inférieure d'au plus 1 200 mPa.s et comportant en masse :

- 8% ( $\pm 1\%$ ) de dimère vrai ;
- 2% ( $\pm 1\%$ ) de bis-dimère ;
- 2% ( $\pm 1\%$ ) de biuret ;
- 55% ( $\pm 2\%$ ) de trimère vrai.

L'émulsifiant utilisé est de formule statistique (I)

où :

- q représente 0,45 ;
- s et r représentent 5 ;
- p = 1,55 ;

- 5 - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont des radicaux isotridécyle.  
 - avec en plus comme impureté 5% en mole de phosphore non ionique (triestre correspondant) et 3±2 % en mole d'acide phosphorique

L'amine utilisée pour la neutralisation est la N,N-diméthylcyclohexylamine.

- 10 L'acide phosphorique représentent 3±2 % en mole du phosphore présent (en d'autres termes, le phosphore de l'acide phosphorique représente 3±2 % de la totalité du phosphore présent).

Seule, la première acidité des acides phosphorés présents a été neutralisée.

- Après addition la composition émulsionnable d'isocyanate comporte 7,5% (± 1%) en masse de dimère vrai (c'est-à-dire à un seul motif urétidinedione et deux motifs diamine) et 3,5% en masse de composé de formule (I). Elle présente une viscosité de 1 400 mPa.s (NCO = 21,7%)

#### **Le composé Desmodur® DN**

- Il s'agit d'une composition du commerce comportant un taux élevé (au moins 70%) de trimère vrai (c'est-à-dire à un cycle isocyanurate et trois motifs diamine) et qui comporte en outre un tensioactif neutre issu de la condensation entre des oligomères d'isocyanate et un diol qui est un copolymère d'oxydes d'éthylène (46%) et de propylène (54%). La viscosité est de 1 250 mPa.s (NCO= 21,8%). Cette composition est réputée donner de bons résultats.

#### **La composition à base HDT (produit de trimérisation de l'hexaméthylène diisocyanate)**

- 25 L'HDT testé est le produit courant issu de la trimérisation avec moins de 2% de dimère à une viscosité de 2 700 mPa.s, auquel on a ajouté 11% du produit de formule (i) spécifié ci dessus.

Cette composition est autoémulsionnable.

- 30 Viscosité finale 4 300 mPa.s.

NCO = 19%

Pourcentage de tensioactif après addition = 10%

#### **Test à la spatule**

- 35 Le test à la spatule est un test qualitatif dans lequel le composé testé est prélevé du contenant au moyen de la partie plate d'une spatule et est agité dans de l'eau pendant 2 minutes. S'il reste visiblement du produit au bout de la spatule le test est négatif. Ce test d'usage est un bon indicatif de la facilité à mettre en œuvre.



Tous les tests sont réalisés avec une teneur en composition isocyanate de 4% massique.

Les mesures de granulométrie sont réalisées avec l'appareil (HORIBA LA 910)

**Exemple 1 : mise en émulsion avec données comparatives**

5

Produit testé	Test spatule	Isocyanate		Dispercoll U54		Mélange	
		d <sub>50</sub> médian	(d <sub>10</sub> -d <sub>90</sub> )/d <sub>50</sub>	d <sub>50</sub>	(d <sub>10</sub> -d <sub>90</sub> )/d <sub>50</sub>	D <sub>50</sub>	(d <sub>10</sub> -d <sub>90</sub> )/d <sub>50</sub>
Invention	+	21 µ	0,	166 nm	0,48	2,7 µ	16
Desmodur DN	+	19 µ	1,6			Bipopulé 22 µ (19%) + 215 nm	92
HDT trimère usuel viscosité 2700 mPa.s	-	0,09 µ	0,845			Bipopulé 14 µ (8%) + 250 nm	0,55

**Exemple 2 : Collage d'élastomère (chaussures de sport) - Etude comparative d'une composition selon la présente invention avec des compositions isocyanates usuelles**

10 Le polymère utilisé est le Dispercoll® U54 (voire notice technique en date du lundi 31 janvier 2000). Il s'agit d'une dispersion de polyuréthane à 50% de polymère sec.

**Composition testée :**

Coréactif

Dispercoll U54

100,00 g

15 Tafigel PUR 40 (voir notice de février 1998)

0,47 g

Phase isocyanate :

Produit testé

3,00 g

**Test d'utilisation pour adhésif**

20 Les tests sont menés selon la norme DIN EN 1392, les éprouvettes sont séchées pendant 4 jours à température ambiante (23°C). Les résistances à la rupture sont mesurées selon la norme DIN 205/91.

A savoir :

- conditions de réticulation pour les tests de cisaillement, de pelage et de traction 4 jours à température ambiante ;

25 - conditions de réticulation pour les tests en milieu humide 4 jours à température ambiante ; six heures dans l'eau et une heure de séchage puis test de pelage.

Produit testé	Pelage : sur CPU sec DIN ENM1392	Pelage : sur NBR milieu sec
U 54 seul	0,56	0,18
Avec l'Invention	1,06	0,73
Avec Desmodur® DN	1,	0,67
Avec HDT sans tensioactif	1,1	0,55
Avec HDT avec tensioactif	1,06	0,73

Produit testé	Pelage sur C-PUNBR humide		Pelage sur NBRC-PU humide	
	Avant	Après trempage	Avant	Après trempage
U 54 seul				
Avec l'invention	1,06	0,98	0,73	0,68
Avec Desmodur® DN	1,	0,64	0,67	0,47
Avec HDT avec tensioactif	1,06	0,67	0,73	0,5

### **Exemple 3 Test de peinture (vernis) sur bois**

- 5 Le composé selon la présente invention a été mélangé (émulsionné) dans le rapport 7,5/100 avec le mélange de coréactifs suivant.

Alberdingk U 915 (voir notice technique d'octobre 1998)	71
BYK 024	0,4
Dowanol DPM	2,4
10 Dowanol DPNB	2,4
Eau desionisée	19
Drew Plus T 4202	1,1
DSX 2000	1
Additif (agent mouillant)	0,7
15 Lubaprint VP 682	<u>2,00</u>
Total	100,00

Les propriétés, de ce coréactif sont indiquées ci-dessous :

Solides (%)	28,39
Viscosité DIN 4 (s)	21
20 pH	8,3
PU Epaississant PU (solide)	0,4

Le vernis (épaisseur de 200  $\mu$ m) a été appliqué sur un parquet type puis séché. La dureté König atteint, après séchage (au moins trois jours), un palier de 90  $\text{s}^{-1}$  ; valeur

similaire à celle du standard utilisé (produit de haute qualité du commerce, utilisé sous une forme dissoute dans un solvant puis émulsionnée),

Agent agressif du vernis	Durée	Durcisseur standard	Durcisseur selon l'invention
Acide acétique	1 h	4,5	5
Ethanol 48vol%	5 h	5	5
Palatinol C(DBP)	16 h	5	5
Crème	16 h	5	5
Eau	16 h	5	5
Lait	16 h	5	5
Vin rouge	16 h	5	5
Café	16 h	3	4
Moutarde	16 h	3	4
encre sans huile	16 h	3	3
Acétone	10 s	4,5	5
Ammoniaque (10% dans l'eau)	10 min	5	5

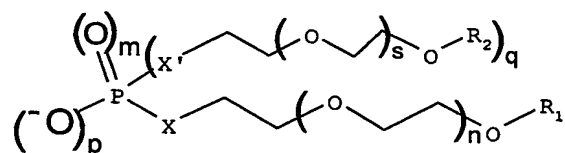
#### Cotation de la dégradation

- 5 : absence de marque ;
- 4 : léger changement de la brillance ou de la teinte, mais détectable uniquement avec l'aide d'une lumière réfléchie sur la surface du revêtement ou bien marque très légère ;
- 3 : marque légère détectable sous divers angles de vue;
- 10 2 : marque nette sans changement de la structure de la surface du revêtement;
- 1 : marque forte avec le cas échéant changement ou déstructuration de la structure de surface du revêtement ou bien le papier filtre est attaché à la surface

**REVENDICATIONS**

1. Composition comportant pour addition successive ou simultanée :

- 5 • une composition isocyanate (a) d'une teneur massique en fonction N=C=O comprise entre 10% et 30% (bornes comprises), avantageusement de 15 à 25% (bornes comprises), d'une viscosité au plus égale à 2 500 mPa.s, avantageusement à 1 500 mPa.s, de préférence à 1 400 mPa.s, plus préférentiellement à 1 200 mPa.s. ;
- 10 • un agent tensioactif (b) comportant comme constituant principal (c'est-à-dire au moins 50% massique) un composé ou mélange de composés de formule générale moyenne :



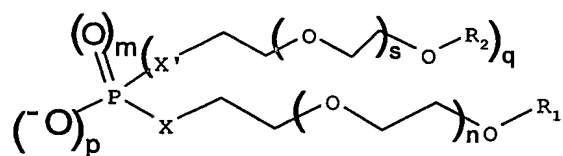
où :

- 15 - p représente une valeur entre 1 et 2 (intervalles fermés, c'est-à-dire comprenant les bornes) ;
- représente zéro ou 1 ;
- la somme p + m + q est égale à 3 ;
- la somme 1 + p + 2m + q est égale à 3 ou à 5, avantageusement à 5 ;
- 20 - X est un oxygène ;
- X' est un oxygène ;
- n et s ont la même valeur statistique, choisie entre 5 et 30, avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés, c'est-à-dire comprenant les bornes) où R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, différents ou
- 25 avantageusement identiques, sont choisis parmi les radicaux de nature aliphatique sans noyau aromatique éventuellement substitué, avantageusement des alcoyles.
- 30 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la viscosité est au plus égale à 2 000, avantageusement à 1 500 mPa.s, de préférence à 1 400 mPa.s, plus préférentiellement à 1 200 mPa.s.
3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que le rapport entre la masse de l'agent b) (numérateur) et la masse de la

composition a) (dénominateur), est dans l'intervalle fermé (c'est-à-dire contenant les bornes) allant de 2 à 10%, avantageusement de 3 à 7%.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la somme  $p + q$  est égale à 2.
5. Composition selon les revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que ladite composition isocyanate a) comporte au moins 50%, avantageusement 70%, en masse d'oligomères choisis parmi les hétéro- ou homo-oligomères dont au moins un des monomères est un monomère aliphatique, avantageusement dont tous les monomères sont des monomères aliphatiques choisis parmi ceux porteurs d'au moins deux fonctions isocyanates et dont le squelette, sur le trajet le plus court joignant deux fonctions isocyanates comporte au moins un enchaînement polyméthylène d'au moins deux maillons méthylènes  $(CH_2)_\pi$  ( $\pi \geq 2$ ), exocyclique lorsque le monomère comporte un cycle.
6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que ladite composition isocyanate a) comporte une portion de solvant réactif comportant au moins une molécule choisie parmi les dimères, les bis-dimères, les monoallophanates, des polyméthylènes diisocyanates et les monomères bi-, tri-, voire tétra-fonctionnels, de masse moléculaire au moins égale à 200.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que ladite portion représente une portion allant de 5 à 20% en masse de la composition isocyanate a).
8. Composition selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisée par le fait que les dimères et les bis-dimères représentent en masse avantageusement de 5 à 20%, de préférence au moins 7%, de la composition a).
9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait qu'elle comporte en outre une phase aqueuse constituant la phase continue d'une émulsion de la composition selon l'une des revendications 1 à 8.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que qu'elle comporte en outre un polymère porteur de fonction à hydrogène mobile sous la forme d'une solution ou d'une dispersion dans la phase aqueuse.
- 5 11. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que qu'elle comporte en outre un pigment.
12. Utilisation pour revêtement d'une composition, caractérisée par le fait que ladite composition comporte pour addition successive ou simultanée :
- 10
- une composition isocyanate a) d'une teneur massique en fonction  $N=C=O$  comprise entre 10% et 30% (bornes comprises), avantageusement de 15 à 25% (bornes comprises), d'une viscosité au plus égale à 2 500 mPa.s, avantageusement à 1 500 mPa.s, de préférence à 1 400 mPa.s, plus préférentiellement à 1 200 mPa.s. ;
- 15
- un agent tensioactif b) comportant comme constituant principal (c'est-à-dire au moins 50% massique) un composé ou mélange de composés de formule générale moyenne :



**où :**

- 20
  - p représente une valeur entre 1 et 2 (intervalles fermés, c'est-à-dire comprenant les bornes) ;
  - m représente 0 ou 1 ;
  - la somme  $p+m+q$  est égale à 3 ;
  - la somme  $1+p+2m+q$  est égale à 3 ou à 5, avantageusement à 5 ;
- 25
  - X est un oxygène ;
  - X' est un oxygène ;
  - n et s ont la même valeur statistique, choisie entre 5 et 30, avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés, c'est-à-dire comprenant les bornes) ;
- 30
  - $R_1$  et  $R_2$ , différents ou avantageusement identiques, sont choisis parmi les radicaux de nature aliphatique sans noyau aromatique éventuellement substitué, avantageusement des alcoyles.
  - une phase aqueuse de pH compris entre 4 et 9, avantageusement porteuse d'un polymère adhésif en soi connu.

13. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le revêtement est un adhésif.
14. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le  
5 revêtement est une peinture ou un vernis.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G18/70 C08G18/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim
X	FR 2 745 577 A (RHONE POULENC CHIMIE) 5 September 1997 (1997-09-05) claims 1-17 pages 4-5; examples 1-12	1-9
X	WO 99/10402 A (NABAVI MINOU ; REVELANT DENIS (FR); BERNARD JEAN MARIE (FR); CORBET JE) 4 March 1999 (1999-03-04) pages 13-19; claims 31-57 page 31, paragraph 2 - page 32; example tous	1-9
Y	FR 2 760 242 A (RHONE POULENC CHIMIE) 4 September 1998 (1998-09-04) page 8, line 30 - page 11; claim 1 page 13, line 21 - page 16, line 5 example tous	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 2004

Date of mailing of the international search report

06/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dury, 0



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/000873

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/05861 A (CHARRIERE EUGENIE ; GRANIER VINCENT (FR); RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 25 January 2001 (2001-01-25) claims 13-31 page 6, line 1 - page 9, line 2 page 15, line 11 - page 17, line 7; example tous -----	1-9
Y	WO 99/07765 A (CHARRIERE EUGENIE ; RANDU STEPHANE (FR); REVELANT DENIS (FR); BERNARD) 18 February 1999 (1999-02-18) cited in the application the whole document -----	1-9
Y	WO 99/55756 A (CHARRIERE EUGENIE ; REVELANT DENIS (FR); BERNARD JEAN MARIE (FR); RHON) 4 November 1999 (1999-11-04) cited in the application the whole document -----	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/000873

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2745577	A	05-09-1997	FR 2745577 A1	05-09-1997
			AU 1930397 A	16-09-1997
			BR 9707712 A	06-04-1999
			CA 2247182 A1	04-09-1997
			CN 1215415 A	28-04-1999
			DE 815153 T1	06-04-2000
			EP 0815153 A1	07-01-1998
			ES 2140361 T1	01-03-2000
			WO 9731960 A1	04-09-1997
			HU 9900936 A2	28-07-1999
			JP 2000506195 T	23-05-2000
			US 2003158328 A1	21-08-2003
			US 2001021746 A1	13-09-2001
			ZA 9701768 A	28-08-1998
WO 9910402	A	04-03-1999	FR 2767836 A1	05-03-1999
			FR 2772385 A1	18-06-1999
			FR 2770846 A1	14-05-1999
			AT 242282 T	15-06-2003
			AU 757895 B2	13-03-2003
			AU 9079798 A	16-03-1999
			BR 9812031 A	26-09-2000
			CA 2303133 A1	04-03-1999
			DE 69815358 D1	10-07-2003
			DE 69815358 T2	29-04-2004
			EP 1007579 A1	14-06-2000
			ES 2205540 T3	01-05-2004
			WO 9910402 A1	04-03-1999
			US 2003149168 A1	07-08-2003
			ZA 9807725 A	28-02-2000
FR 2760242	A	04-09-1998	FR 2760242 A1	04-09-1998
			AU 6736298 A	18-09-1998
			BR 9807630 A	22-02-2000
			CA 2281643 A1	03-09-1998
			CZ 9903082 A3	15-12-1999
			EP 0963391 A1	15-12-1999
			WO 9838231 A1	03-09-1998
			JP 2001518128 T	09-10-2001
			PL 335367 A1	25-04-2000
			US 6528610 B1	04-03-2003
WO 0105861	A	25-01-2001	FR 2797204 A1	09-02-2001
			AU 6578100 A	05-02-2001
			WO 0105861 A1	25-01-2001
WO 9907765	A	18-02-1999	FR 2767328 A1	19-02-1999
			FR 2779142 A1	03-12-1999
			AU 757808 B2	06-03-2003
			AU 9075898 A	01-03-1999
			BR 9811904 A	15-08-2000
			CA 2301071 A1	18-02-1999
			EP 1003802 A1	31-05-2000
			WO 9907765 A1	18-02-1999
			US 2004106762 A1	03-06-2004
			ZA 9807209 A	14-02-2000
WO 9955756	A	04-11-1999	FR 2777894 A1	29-10-1999

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9955756	A	AU 769531 B2	29-01-2004
		AU 3425499 A	16-11-1999
		BR 9909873 A	19-12-2000
		CA 2326235 A1	04-11-1999
		EP 1073686 A1	07-02-2001
		WO 9955756 A1	04-11-1999
<hr/>			

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08G18/70 C08G18/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C09J C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications v
X	FR 2 745 577 A (RHONE POULENC CHIMIE) 5 septembre 1997 (1997-09-05) revendications 1-17 pages 4-5; exemples 1-12 -----	1-9
X	WO 99/10402 A (NABAVI MINOU ; REVELANT DENIS (FR); BERNARD JEAN MARIE (FR); CORBET JE) 4 mars 1999 (1999-03-04) pages 13-19; revendications 31-57 page 31, alinéa 2 - page 32; exemple tous -----	1-9
Y	FR 2 760 242 A (RHONE POULENC CHIMIE) 4 septembre 1998 (1998-09-04) page 8, ligne 30 - page 11; revendication 1 page 13, ligne 21 - page 16, ligne 5 exemple tous ----- -/-	1-9

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en abrégé

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée n'est pas considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 septembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/10/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Dury, 0

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications vis
Y	WO 01/05861 A (CHARRIERE EUGENIE ; GRANIER VINCENT (FR); RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 25 janvier 2001 (2001-01-25) revendications 13-31 page 6, ligne 1 - page 9, ligne 2 page 15, ligne 11 - page 17, ligne 7; exemple tous -----	1-9
Y	WO 99/07765 A (CHARRIERE EUGENIE ; RANDU STEPHANE (FR); REVELANT DENIS (FR); BERNARD) 18 février 1999 (1999-02-18) cité dans la demande le document en entier -----	1-9
Y	WO 99/55756 A (CHARRIERE EUGENIE ; REVELANT DENIS (FR); BERNARD JEAN MARIE (FR); RHON) 4 novembre 1999 (1999-11-04) cité dans la demande le document en entier -----	1-9

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2745577	A	05-09-1997	FR 2745577 A1	05-09-1997
			AU 1930397 A	16-09-1997
			BR 9707712 A	06-04-1999
			CA 2247182 A1	04-09-1997
			CN 1215415 A	28-04-1999
			DE 815153 T1	06-04-2000
			EP 0815153 A1	07-01-1998
			ES 2140361 T1	01-03-2000
			WO 9731960 A1	04-09-1997
			HU 9900936 A2	28-07-1999
			JP 2000506195 T	23-05-2000
			US 2003158328 A1	21-08-2003
			US 2001021746 A1	13-09-2001
			ZA 9701768 A	28-08-1998
WO 9910402	A	04-03-1999	FR 2767836 A1	05-03-1999
			FR 2772385 A1	18-06-1999
			FR 2770846 A1	14-05-1999
			AT 242282 T	15-06-2003
			AU 757895 B2	13-03-2003
			AU 9079798 A	16-03-1999
			BR 9812031 A	26-09-2000
			CA 2303133 A1	04-03-1999
			DE 69815358 D1	10-07-2003
			DE 69815358 T2	29-04-2004
			EP 1007579 A1	14-06-2000
			ES 2205540 T3	01-05-2004
			WO 9910402 A1	04-03-1999
			US 2003149168 A1	07-08-2003
			ZA 9807725 A	28-02-2000
FR 2760242	A	04-09-1998	FR 2760242 A1	04-09-1998
			AU 6736298 A	18-09-1998
			BR 9807630 A	22-02-2000
			CA 2281643 A1	03-09-1998
			CZ 9903082 A3	15-12-1999
			EP 0963391 A1	15-12-1999
			WO 9838231 A1	03-09-1998
			JP 2001518128 T	09-10-2001
			PL 335367 A1	25-04-2000
			US 6528610 B1	04-03-2003
WO 0105861	A	25-01-2001	FR 2797204 A1	09-02-2001
			AU 6578100 A	05-02-2001
			WO 0105861 A1	25-01-2001
WO 9907765	A	18-02-1999	FR 2767328 A1	19-02-1999
			FR 2779142 A1	03-12-1999
			AU 757808 B2	06-03-2003
			AU 9075898 A	01-03-1999
			BR 9811904 A	15-08-2000
			CA 2301071 A1	18-02-1999
			EP 1003802 A1	31-05-2000
			WO 9907765 A1	18-02-1999
			US 2004106762 A1	03-06-2004
			ZA 9807209 A	14-02-2000
WO 9955756	A	04-11-1999	FR 2777894 A1	29-10-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
W0 9955756	A	AU 769531 B2	29-01-2004
		AU 3425499 A	16-11-1999
		BR 9909873 A	19-12-2000
		CA 2326235 A1	04-11-1999
		EP 1073686 A1	07-02-2001
		WO 9955756 A1	04-11-1999
-----			